

10/53475
Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/044013 A1

- (51)国際特許分類⁷: C08F 4/656, 297/08
(21)国際出願番号: PCT/JP2003/014317
(22)国際出願日: 2003年11月11日 (11.11.2003)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願2002-330762
2002年11月14日 (14.11.2002) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目
6番1号 Tokyo (JP).
(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 金丸 正実
(KANAMARU,Masami) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市
原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 船橋英雄 (FUN-
ABASHI,Hideo) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉
崎海岸1番地1 Chiba (JP).
(74)代理人: 大谷保, 外 (OHTANI,Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブ
リヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo
(JP).
(81)指定国(国内): JP, US.
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER AND PROPYLENE/ETHYLENE BLOCK COPOLYMER

(54)発明の名称: プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法及びプロピレン-エチレンブロック共重合体

(57) Abstract: A process for producing a propylene/ethylene block copolymer with a satisfactory morphology, which comprises using a catalyst system comprising (1) a metallocene catalyst giving a highly crystalline polypropylene, (2) a metallocene catalyst giving a lowly crystalline polypropylene, (3) a porous support, and (4) an aluminoxane or a compound capable of forming an ionic complex upon reaction with either of the metallocene catalysts, and optionally containing (5) an organoaluminum compound; and a propylene/ethylene block copolymer obtained by the process. The copolymer is highly transparent and has a low modulus.

(57)要約: 本発明は、(1)高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2)低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3)多孔質担体、(4)アルミニオキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5)有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いて、モルホロジー良好なプロピレン-エチレンブロック共重合体を製造する方法及び該方法で得られる透明性が高く、低弾性率のプロピレン-エチレンブロック共重合体に関するものである。

WO 2004/044013 A1

明細書

プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法及びプロピレンーエチレンブロック共重合体

技術分野

本発明は、透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法及び該方法で得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

背景技術

近年、エンドクリン問題や焼却時のダイオキシン発生等の問題により、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の軟質ポリオレフィン樹脂への代替が検討されている。

透明性が高い軟質ポリオレフィン材料をモルホロジーよく生産できる方法が公開されている（例えば、特許第3240589号）が、フィルムやラップに使用すると、軟質ポリ塩化ビニル並の透明性は得られていない。

また、メタロセン触媒を用いる透明性の高い軟質材料の製造方法が公開されている（例えば、特開2000-95820号公報）が、製造時に用いる溶媒中に生成する重合体が完全に溶解するため、溶液粘度が上昇し、溶液中の重合体濃度を高くすることができず、生産性は低い。

本発明は、透明性が高く、低弾性率のプロピレンーエチレンブロック共重合体をモルホロジー良く製造する方法及び該方法で得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

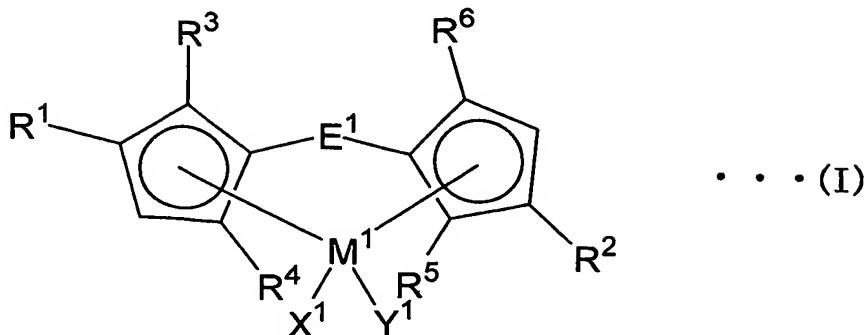
発明の開示

本発明者等は、上記の目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、従来、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒のみでは担体に担持してもパウダー粒子を維持したまま製造することは不可能であったが、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を組み合せて担体に担持することにより、パウダー粒子が固着せずに透明性が高いプロピレンーエチレンブロック共重合体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

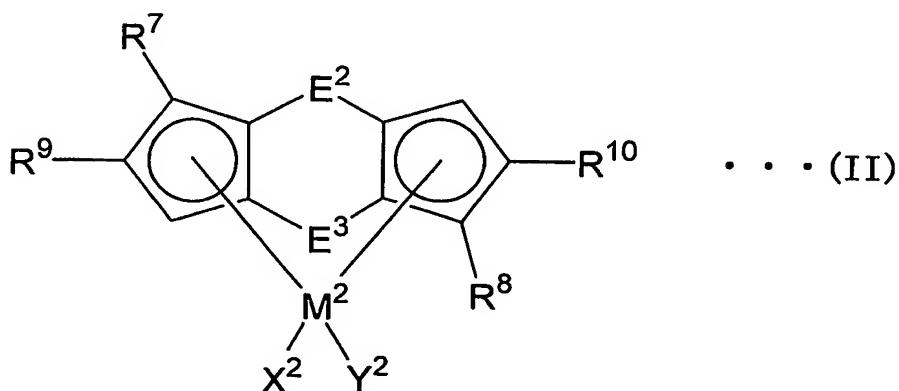
1. (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いてプロピレンとエチレンを共重合させるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
2. 第一工程としてプロピレンを重合し、第二工程としてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行なう上記1に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
3. プロピレンーエチレンブロック共重合体が、下記要件を満たす上記2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
 - (1) [EEE] のトリアド (triad) 連鎖分率 $f_{EEE} \leq 0.1$ (モル%)、(2) $R_1 \cdot R_2 \geq 0.5$ 、(3) 極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$ 、(4) キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$
4. 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が単架橋メタロセン触媒であり、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が二架橋メタロセン触媒である上記1又は2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、

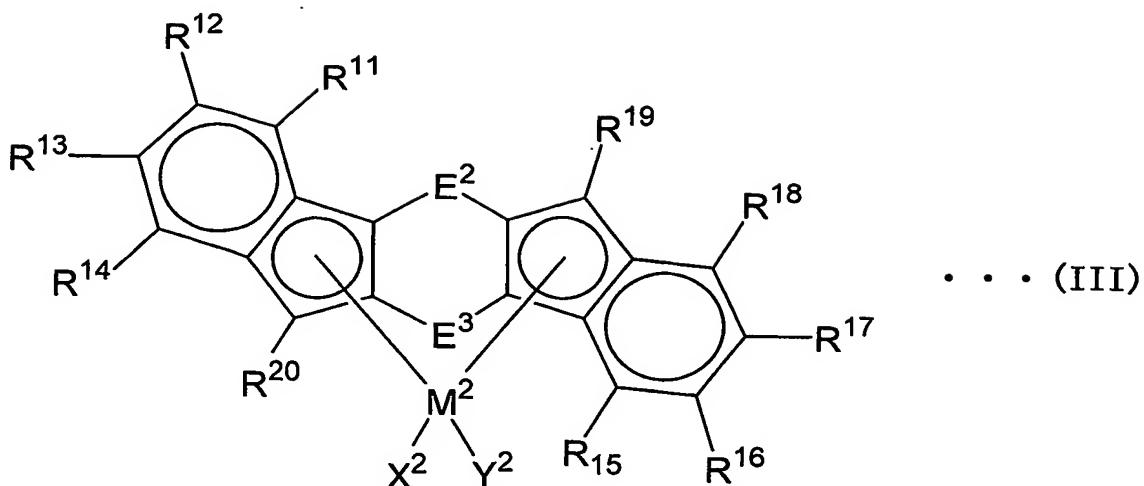
5. 単架橋メタロセン触媒が、一般式 (I)



(式中、E¹は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。R¹及びR²は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、R³～R⁶は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。M¹は周期律表 I V～V I 族の遷移金属を示す。また、X¹、Y¹はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、X¹及びY¹は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。])

で表わされる遷移金属化合物であり、二架橋メタロセン触媒が一般式 (II) 又は一般式 (III)





(式中、 E^2 及び E^3 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 R^9 ～ R^{18} は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^2 は周期律表 I V～V I 族の遷移金属を示す。また、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物である上記4に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、

6. 単架橋メタロセン触媒がジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾイソデニル)ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドであり、二架橋メタロセン触媒が(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド又は(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-プチルインデニル)ジルコニウムジクロリドで

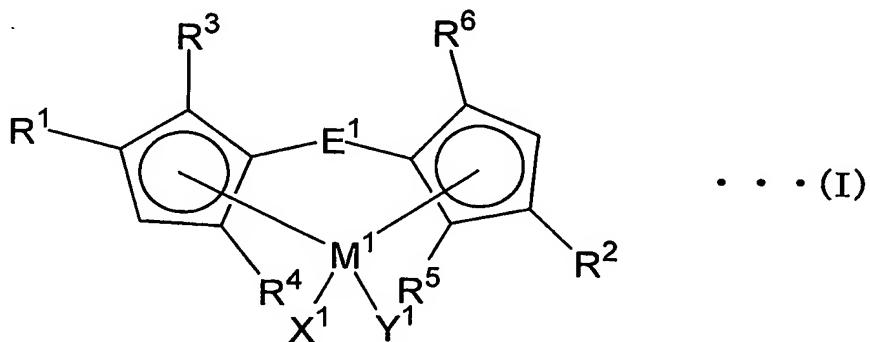
- ある上記 4 に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法、
 7. 上記 1 又は 2 に記載の方法で製造されたプロピレンーエチレンブロック共重合体、
 8. 弹性率 E が 330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズ H が 55 (%) 未満である上記 7 に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について、詳細に説明する。

本発明のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法に用いられる（1）高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、単架橋メタロセン触媒が挙げられる。

単架橋メタロセン触媒としては、一般式（I）
 一般式（1）



（式中、E¹は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。R¹及びR²は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、R³～R⁶は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。M¹は周期律表 I V～V I 族の遷

移金属を示す。また、 X^1 、 Y^1 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、 R^1 、 R^3 、 R^4 のうちの2個又は R^2 、 R^5 、 R^6 のうちの2個が結合してもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、イソデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。

E^1 としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシリレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3)ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基(好ましくは低級アルコキシ基)等〕、具体的には $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)_2P$ 基、 $(C_6H_5)_2P$ 基、 $(C_4H_9)_2N$ 基、 $(C_6H_5)_2N$ 基、 $(CH_3)_2B$ 基、 $(C_4H_9)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2Al$ 基、 $(CH_3)_2Al$ 基等が挙げられ

る。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

M^1 は、周期律表 IV～VI族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タンクスチタン等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

X^1 及び Y^1 は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基等）又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基等）、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物（例えば、BF₄, B(C₆H₅)₄）を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

この X^1 及び Y^1 は互いに同一であっても異なっていてもよい。

一般式(I)で表わされる遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

- ①メチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、メチレンビス(インデニル)チタニウムクロロヒドリド、エチレンビス(インデニル)メチルチタニウムクリド、エチレンビス(インデニル)メトキシクロロチタニウム、エチレンビス(インデニル)チタニウムジエトキシド、エチレンビス(インデニル)ジメチルチタニウム、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2, 4, 7-トリメチルインデニ

ル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラメチルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-5, 6-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-トルイルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、エチレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン(2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -t-ブチル-5' -メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(インデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチル-4-t-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -

t-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチルベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、エチレンビス(ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド等のアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

②ジメチルシリレンビス(インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル) メチルチタニウムクリド、ジメチルシリレンビス(インデニル) メトキシクロロチタニウム、ジメチルシリレンビス(インデニル) チタニウムジエトキシド、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジメチルチタニウム、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4, 7-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4、5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フエニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-トルイルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス

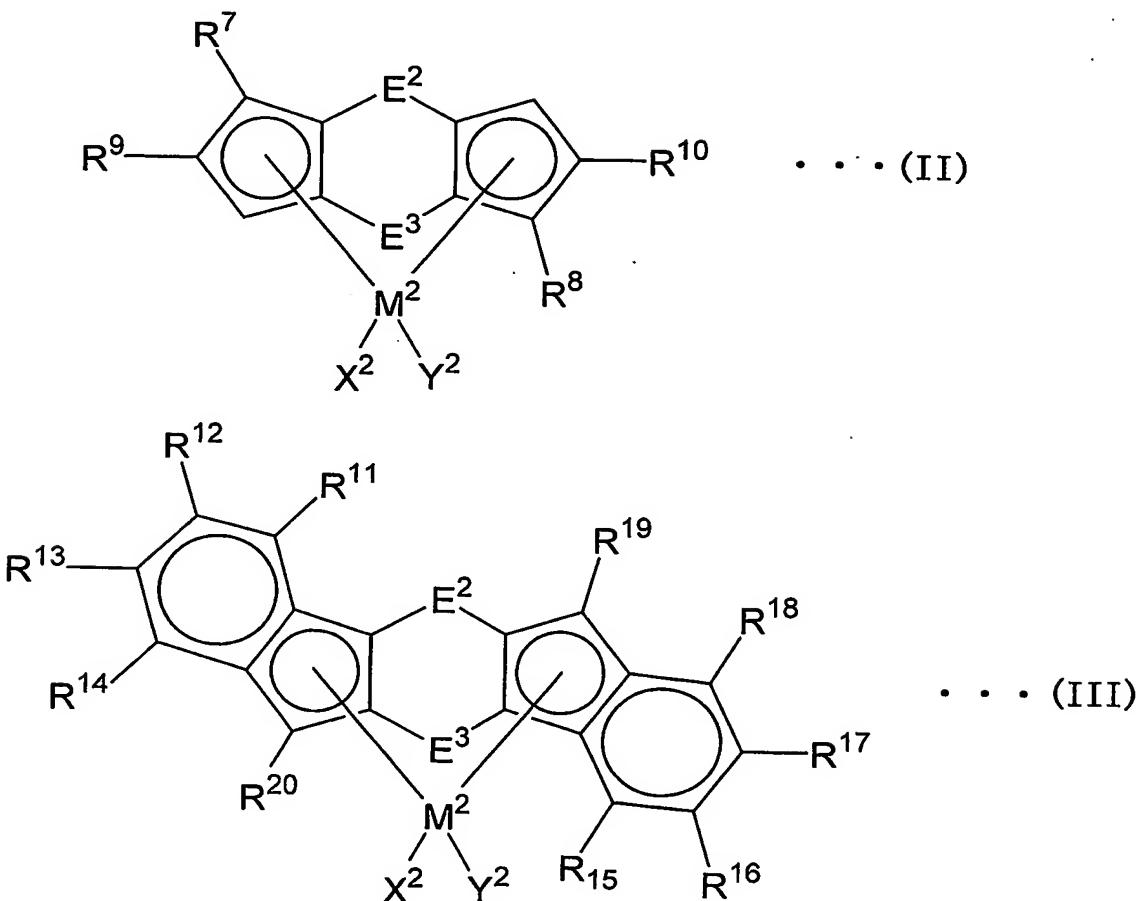
(2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン(2, 4-ジメチルシクロペントジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン(2-メチル-4-t-ブチルシクロペントジエニル)(3' - t-ブチル-5' -メチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペントジエニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス(インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン(2, 4-ジメチルシクロペントジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン(2-メチル-4-t-ブチルシクロペントジエニル)(3' - t-ブチル-5' -メチルシクロペントジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド等のシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

更には、上記①～②の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等に置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンクステン等に置き換えたものを挙げができる。

本発明のプロピレンーエチレンプロック共重合体の製造方法に用いられる(2)低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒としては、二架

橋メタロセン触媒が挙げられる。

二架橋メタロセン触媒としては、一般式 (II) 又は一般式 (III)



(式中、E² 及び E³ は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。R⁹～R¹⁸ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、R⁷、R⁸、R¹⁹ 及び R²⁰ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。M² は周期律表 I V～V I 族の遷移金属を示す。また、X²、Y² はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、X¹ 及び Y¹ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物が挙げられる。

$R^7 \sim R^{20}$ の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 のものが好ましく、特に炭素数 1 ~ 12 のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又、これが複数個存在する場合には、一般式 (II) 式においては、 R^7 と R^9 が、又は R^8 と R^{10} が結合していてもよく、一般式 (III) においては、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、 R^{20} が、又は $R^{15} \sim R^{19}$ のうちの 2 個が結合していてもよい。

該共役五員環としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 12 のものが好ましく挙げられる。

この E^2 及び E^3 としては、(1) メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2) シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3) ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基 [低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基 (好ましくは低級アルコキシ基) 等]、具体的には、 $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)_2P$ 基、 $(C_6H_5)_2P$ 基、 $(C_4H_9)_2N$ 基、 $(C_6H_5)_2N$ 基、 $(CH_3)_2B$ 基、 $(C_4H_9)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2B$ 基、 $(C_6H_5)_2Al$ 基、 $(CH_3)_2AO$ 基等が挙げられる。

これらの中で、アルキレン基、シリレン基が好ましい。

E^2 及び E^3 は互いに同じでも異なっていてもよい。

M^2 は、周期律表 IV～VI族の遷移金属を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タンクスチル等を挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。

X^2 及び Y^2 は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 の炭化水素基、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基等）又は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基等）、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基又はハロゲン含有硼素化合物（例えば、BF₄, B(C₆H₅)₄）を示す。

これらの中で、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。

この X^2 及び Y^2 は互いに同一であっても異なっていてもよい。

一般式 (II) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-トリメチルシリルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリル-4-メチルシクロペニタジエニル) チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷

移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンクステン等に置き換えたものを挙げることができる。

一般式 (III) で表される遷移金属化合物の具体例としては、

(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-5, 6-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロプルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)

(2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3, 5, 6-トリメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トライメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トライメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トライメチルシリルメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-フエニルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トライメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トライメチルシリルメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トライメチルシリルメチルシリレン)

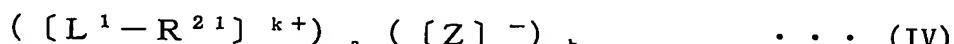
ルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) チタニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド等が挙げられる。

上記の記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、メチル原子、フェニル原子等の置き換えたもの、又、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タングステン等に置き換えたものを挙げることができる。

高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒との混合比率（モル比）は、1/1000～1000/1、好ましくは1/1000～100/1、更に好ましくは、1/1000～10/1である。

この範囲であると、十分な軟質性を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体を得ることができる。

次に、(4)触媒成分のうちの(4-1)触媒成分としては、上記(1)触媒成分及び(2)触媒成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(IV)又は(V)



(但し、 L^2 は、 M^3 、 $R^{22}R^{23}M^4$ 、 R^{24}_3C 又は $R^{25}M^5$ である。)

[(IV), (V) 式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[M^3G^1G^2 \cdots G^f]^-$ （ここで、 M^3 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成してもよい。 f は〔（中心金属 M^3 の原子価）+1〕の整数を示す。）、

$[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数（ pK_a ）が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位してもよい。

また、 R^{21} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{24} は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

R^{25} は、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。

k は、 $[L^1 - R^{21}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 a は1

以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。

M^4 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 M^5 は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N、N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

$R^{2,1}$ の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 $R^{2,2}$ 、 $R^{2,3}$ の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

$R^{2,4}$ の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基等を挙げることができ、 $R^{2,5}$ の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

また、 M^4 の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、I₃等を挙げることができ、 M^5 の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等を挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、即ち $[M^3G^1G^2 \dots G^f]$ において、 M^3 の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sb等、好ましくはB及びAlが挙げられる。

また、 G^1 、 G^2 ～ G^t の具体例としては、ジアルキルアミノ基として、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基又はアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブロトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-t-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシリルアンチモン基、ジフェニル硼素等が挙げられる。

また、非配位性のアニオン、即ち pK_a が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン($CF_3SO_3^-$)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(ClO_4^-)、トリフルオロ酢酸アニオン($CF_3CO_2^-$)、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF_6^-)、フルオロスルホン酸アニオン(FSO_3^-)、クロロスルホン酸アニオン($ClSO_3^-$)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO_3^-/SbF_5^-)、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO_3^-/AsF_5^-)、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン($CF_3SO_3^-/SbF_5^-$)等を挙げること

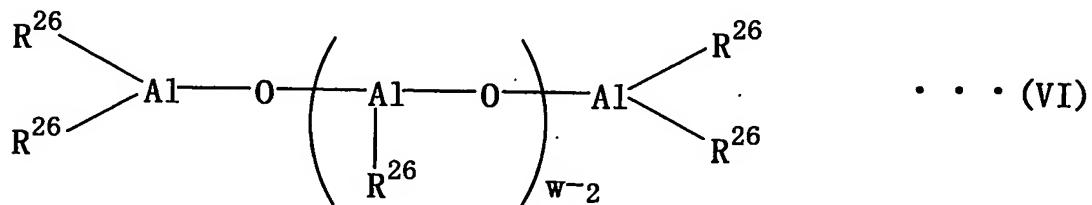
ができる。

このような前記（1）触媒成分及び（2）触媒成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち（4-1）触媒成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリー-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル（トリー-*n*-ブチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリー-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフォニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリー-*n*-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル

チル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ磷酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

（4-1）触媒成分は一種用いてもよく、又二種以上を組み合わせて用いてもよい。

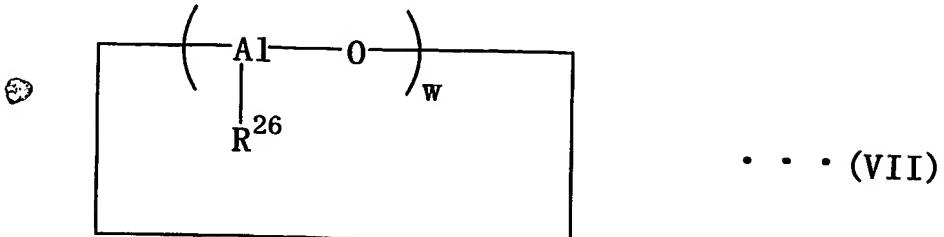
一方、（4-2）触媒成分のアルミノキサンとしては、一般式（VI）



（式中、 R^{26} は、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基又はハロ

ゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。

尚、各R²⁶は同じでも異なっていてもよい。) で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(VII)



(式中、R²⁶及びwは前記一般式(VI)におけるものと同じである。) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

(1)触媒成分と(2)触媒成分の合計量と(4)触媒成分との使用割合は、(4)触媒成分として(4-1)触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1～1:100、より好ましくは2:1～1:10の範囲が望ましく、上記範囲内であると、単位質量ポリマー当たりの触

媒コストが安価で、実用的である。

また、(4-2)触媒成分化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:1000の範囲が望ましい。

この範囲内であると、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが安価で、実用的である。

また、(4)触媒成分としては(4-1)触媒成分、(4-2)触媒成分を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

また、プロピレンーエチレンブロック共重合体を製造する際の重合用触媒は、上記(1)触媒成分及び(2)触媒成分並びに(4)触媒成分に加えて(5)触媒成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(5)触媒成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VIII)



[式中、 R^{27} は炭素数1~10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、vは1~3の整数である]

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(VIII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合

せて用いてもよい。

プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法においては、上述した（1）触媒成分+（2）触媒成分、（4）触媒成分及び（5）触媒成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、（1）触媒成分+（2）触媒成分に、例えば、（4）触媒成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である（4）触媒成分の使用割合の低減等、触媒コストの低減に効果的である。

また、予備接触温度は、通常-20℃～200℃、好ましくは-10℃～150℃、より好ましくは、0℃～80℃である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記（1）触媒成分と（2）触媒成分の合計量と（5）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1：1～1：10000、より好ましくは1：5～1：2000、更に好ましくは1：10～1：1000の範囲が望ましい。

該（5）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になると共に、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

多孔質担体としては、具体的には、 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に SiO_2 , Al_2O_3 が好ましい。

尚、上記多孔質担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OCH_2)_2$ 等で代表される一般式 $MgR^{28}xX^y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げることができる。

ここで、 R^{28} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^y はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2であり、かつ $x+y=2$ である。

各 R^{28} 及び各 X^y はそれぞれ同一でもよく、又、異なってもいてもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスター-チ、カーボン等を挙げることができる。

プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OCH_2)_2$ 等も好ましい。

また、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm、好ましくは10～200 μm、より好ましくは20～100 μmである。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常1～1000 m²/g、好ましくは50～500 m²/g、細孔容積は通常0.1～5 cm³/g、好ましくは0.3～3 cm³/gである。

比表面積又は細孔容積が上記範囲であると、触媒活性が上昇する。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒

素ガスの体積から求めることができる。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常150～100°C、好ましくは200～800°Cで焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(1)触媒成分+(2)触媒成分、及び/又は(4)触媒成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(1)触媒成分+(2)触媒成分又は(4)触媒成分を担体に担持させた後、(4)触媒成分又は(1)触媒成分+(2)触媒成分と混合する方法、⑤(1)触媒成分+(2)触媒成分と(4)触媒成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(1)触媒成分+(2)触媒成分と(4)触媒成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

尚、上記④、⑤及び⑥の方法において、(5)触媒成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒の製造においては、前記(1)触媒成分+(2)触媒成分、(4)触媒成分、(5)触媒成分を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。

弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。

具体的には、周波数が $1 \sim 1000\text{ kHz}$ の超音波、好ましくは $10 \sim 500\text{ kHz}$ の超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、一旦、溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、プロピレンーエチレンブロック共重合体の製造においては、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(1)触媒成分+(2)触媒成分及び(4)触媒成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記(5)触媒成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンを常圧~ 2 MPa 加えて、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で1分~2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

このプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒における(4-1)触媒成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは $1 : 5 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは $1 : 10 \sim 1 : 500$ とするのが望ましく、(4-2)成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは $1 : 0.5 \sim 1 : 1000$ 、より好ましくは $1 : 1 \sim 1 : 50$ とするのが望ましい。

(4)触媒成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(4)触媒成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。

また、(1)触媒成分+(2)触媒成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは $1 : 5 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは $1 : 10 \sim 1 : 500$ とするのが望ましい。

(4)触媒成分[(4-1)触媒成分又は(4-2)触媒成分]と担体

との使用割合、又は(1)触媒成分+(2)触媒成分と担体との使用割合が上記範囲内であると、活性が上昇したり、パウダーモルホロジーも向上する。

このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常 $2\sim200\mu m$ 、好ましくは $10\sim150\mu m$ 、特に好ましくは $20\sim100\mu m$ であり、比表面積は、通常 $20\sim1000m^2/g$ 、好ましくは $50\sim500m^2/g$ である。

平均粒径が $2\mu m$ 以上であると重合体中の微粉が減少し、 $200\mu m$ 以下であると重合体中の粗大粒子が減少する。

比表面積が $20m^2/g$ 以上であると活性が上昇し、 $1000m^2/g$ 以下であると重合体の嵩密度が上昇する。

また、プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造に用いられる触媒において、担体 $100g$ 中の遷移金属量は、通常 $0.05\sim10g$ 、特に $0.1\sim2g$ であることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲内であると、活性が上昇する。

第一工程のプロピレンの重合は、スラリー重合又は塊状重合より選択することができる。

第二工程のプロピレンとエチレンの共重合は、スラリー、塊状、気相重合より選択することができる。

第一工程及び第二工程は、多段重合にすることもできる。

プロピレン単独重合における重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧~ $8MPa$ 、好ましくは $0.2\sim5MPa$ 、重合温度は、通常、 $0\sim200^\circ C$ 、好ましくは、 $30\sim100^\circ C$ の範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、5分~20時間、好ましくは、10分~10時間程度である。

共重合部の重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～8 MPa、好ましくは0.2～5 MPa、重合温度は、通常、0～200°C、好ましくは、20～100°Cの範囲で適宜選ばれる。

重合時間は、通常、1分～20時間、好ましくは、1分～10時間程度である。

供給するプロピレンとエチレンの比率はモル比で、0.01～9、好ましくは0.05～2.3である。

プロピレン単独重合部及び共重合部における重合体の分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。

また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハログン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20のα-オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げることができるが、該重合において用いるエチレン又はプロピレンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常 $-20\sim200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim80^{\circ}\text{C}$ である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素等を用いることができる。

これらの中で、特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135°C デカリン中で測定) が 0.2 d l/g 以上、特に 0.5 d l/g 以上、触媒中の遷移金属成分 1 ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1\sim1000 \text{ g}$ 、特に $10\sim1000 \text{ g}$ となるように条件を調整することが望ましい。

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン (P) - エチレン (E) ブロック共重合体の [EEE] のトリアド (triad) 連鎖分率 $f_{EEE} \leq 0.1$ (モル%) であり、好ましくは 0.08 モル% 以下であり、更に好ましくは 0.05 モル% 以下である。

0.1 モル% 以下であると、透明性が向上する。

トリアド (triad) 連鎖分率 f_{EEE} は、Mg/Ti 系触媒を用いると大きくなるから、 0.1 以下にするには、本願発明の触媒系を用いる必要がある。

また、本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、プロピレンの反応性比を r_1 、エチレンの反応性比を r_2 とした場合、 $R_1 \cdot R_2 \geq 0.5$ 、好ましくは 1.0 以上であり、更に好ましくは 1.1 以上である。

0.5 以上を満たさないと、耐熱性が不十分となることがある。

尚、 $r_1 \cdot r_2$ は、ホモ重合量とランダム共重合量との割合により制御することができる。

エチレン含量は、1.0モル%以上、好ましくは2.0モル%以上であり、これを満たさないと軟質性が十分でないことがある。

従って、R₁・R₂を0.5以上にするには、例えば、ホモ重合量を5質量%以上とすればよい。

f_{EPE} 、 r_1 ・ r_2 及び共重合体中のエチレン含量は、下記のようにして求めることができる。

本発明のプロピレン(P)－エチレン(E)ブロック共重合体において、以下の三連鎖は、A. Zambelliらにより「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案された¹³C-NMRのピークの帰属に従い、次式で計算することができる。

$$EPE = I_8$$

$$PPE = I_9 + (I_{10}/2) + I_{11}$$

$$EEE = (EEE/2) + (PEE/4) = (I_{12}/2) + (I_{13}/4)$$

$$PPP = I_{14} + (I_{10}/2)$$

$$PEE = I_{15}$$

$$PEP = I_{16} + (I_{17} + I_{18})/4$$

ここで、 $I_8 = 33.3 \text{ ppm}$ の強度、 $I_9 = 31.1 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{10} = 31.2 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{11} = 34.1 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{12} = 30.0 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{13} = 30.4 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{14} = 29.2 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{15} = 27.3 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{16} = 24.7 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{17} = 34.9 \text{ ppm}$ の強度、 $I_{18} = 34.6 \text{ ppm}$ の強度である。

$T = EPE + PPE + EEE + PPP + PEE + PEP$ とおくと各トリアド連鎖分率(モル%)は次式で計算できる。

$$f_{EPE} = (EPE/T) \times 100$$

$$f_{PPE} = (PPE/T) \times 100$$

$$f_{EEE} = (EEE/T) \times 100$$

$$f_{PPP} = (PPP/T) \times 100$$

$$f_{PEE} = (PEE/T) \times 100$$

$$f_{PEP} = (PEP/T) \times 100$$

ジアド (d y a d) 連鎖分率は、上記トリアド連鎖分率から次式で計算することができる。

$$f_{PP} = f_{PPP} + [f_{PPE}/2]$$

$$f_{PE} = f_{EPE} + f_{PEP} + [(f_{PPE} + f_{PEE})/2]$$

$$f_{EE} = f_{EEE} + [f_{PEE}/2]$$

また、 $r_1 \cdot r_2$ (プロピレンとエチレンの反応性比の積) は、ジアド連鎖分率から次式で計算できる。

$$r_1 \cdot r_2 = (4 f_{EE} \cdot f_{PP}) / (f_{EP} \cdot f_{EP})$$

更に、エチレン含量 (モル%) は、次式で計算することができる。

$$\text{エチレン含量 (モル\%)} = f_{EE} + (f_{PE}/2)$$

[^{13}C -NMR の測定]

試料 220 mg を 10 mm 径 NMR 試料管に採取し、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン (90/10 容量%) 混合溶媒 3 mL を添加する。

アルミブロックヒーターを用いて、140 °C で均一に溶解後、 ^{13}CN MR スペクトルを測定する。

NMR 測定条件は、次の通り。

NMR 装置 日本電子製 EX400 (400 MHz NMR 装置)

パルス幅 7.5 μ s (45 度パルス)

パルス繰り返し時間 4 秒

積算回数 1,000 回

測定温度 130°C

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、 1.0 dL/g 以上であり、好ましくは 1.5 dL/g 以上であり、更に好ましくは 1.7 dL/g 以上である。

極限粘度 $[\eta]$ が 1.0 dL/g 未満であると、共重合体パウダーのプロッキング性が十分でないことがある。

極限粘度 $[\eta]$ を、 1.0 dL/g 以上にするには、例えば、重合時に用いる水素の量を少なくすればよい。

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体のキシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ は、 1.0 dL/g 以上であり、好ましくは 1.5 dL/g 以上であり、更に好ましくは 2.0 dL/g 以上である。

キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ が 1.0 dL/g 未満であると、共重合体パウダーのプロッキング性が十分でないことがある。

キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta]$ を、 1.0 dL/g 以上にするには、例えば、重合時に用いる水素の量を少なくすればよい。

プロピレンーエチレンブロック共重合体のキシレン可溶部の測定法は、以下の通りである。

試料 $5 \pm 0.05 \text{ g}$ を精秤して 1000 mL リットルナス型フラスコに入れ、更に、BHT（酸化防止剤） $1 \pm 0.05 \text{ g}$ を添加した後、回転子及びパラキシレン $700 \pm 10 \text{ mL}$ を投入した。

次いで、ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ の油浴でフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。

次に、 1000 mL リットルビーカーにフラスコの内容物を注いだ後、ビーカー内の溶液を回転子で攪拌しながら、室温（ 25°C ）になるまで放

冷（8時間以上）後、析出物を金網でろ取する。

ロ液は、更にろ紙にてろ過した後、ロ液を3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール2000±100ミリリットル中に注ぎ、この液を室温（25°C）にて回転子で攪拌しながら、2時間以上放置する。

次いで、析出物を金網でろ取した後。5時間以上風乾後、真空乾燥器にて100±5°Cで、240～270分間乾燥して、25°Cキシレン可溶成分を回収する。

極限粘度〔 η 〕の測定は、以下のようにして行なった。

[極限粘度〔 η 〕の測定]

（株）離合社製VMR-053型自動粘度計を用い、デカリン溶媒中、温度135°Cにおいて測定した。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体は、昇温分別クロマトグラフ（T R E F）における0°Cの溶出成分が、50重量%以下、好ましくは40重量%以下であり、更に好ましくは35重量%以下である。

0°Cの溶出成分が50重量%を超えると、共重合パウダーのブロッキング性が十分でない。

昇温分別クロマトグラフの測定は、以下のようにして行った。

[昇温分別クロマトグラフの測定]

140°Cのオルトジクロロベンゼンに完全に溶解させた試料溶液を、温度135°Cに調節した昇温分別クロマトグラフ（T R E F）カラムに導入し、次いで速度5°C/hにて徐々に0°Cまで降温し、試料を充填剤に吸着させた。

0°Cにて30分間保持した後、カラムにオルトジクロロベンゼンを流通させ、0°Cのまま10分間保持して充填剤に吸着されない成分を溶出させた。

その後、オルトジクロロベンゼンを流通させながら速度40°C/hで135°Cまで昇温し、順次ポリマー成分を溶出させた。

このとき、溶出ポリマーの濃度を測定することによって溶出曲線を得た。
(測定装置)

T R E Fカラム：G Lサイエンス社製、ステンレスカラム

(4. 6 mm ϕ × 150 mm)

フローセル：G Lサイエンス社製、KBrセル、光路長1mm

送液ポンプ：センシュウ科学社製、SSC-3100

バルブオーブン：G Lサイエンス社製、MODEL 554

T R E Fオーブン：G Lサイエンス社製

二系列温調機：理学工業社製、REX-C100

濃度検出器：液体クロマトグラフィー用赤外検出器、

FOXBORO社製 MIRAN 1A CVF

(測定条件)

溶媒：オルトジクロロベンゼン

試料濃度：7. 5 g / リットル

注入量：500 μ リットル

流速：2. 0ミリリットル / min

カラム充填剤：クロモシリブP (30/60メッシュ)

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体の弾性率Eは、330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズHが55 (%) 未満である。

用いる（低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒／高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒）の割合が高いほど、用いるエチレン量が多いほど、柔軟なプロピレンーエチレンブロック共重合体が得られる。

また、メタロセン触媒を用いるとヘイズは55%未満に制御することができる。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体(パウダー)は、過酸化物等の分解剤を使用して適当な分子量に調整し、所望の用途(射出やフィルム)に用いることが好ましい。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体には、所望に応じて各種添加剤が添加されていてもよい。

所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。

これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178(旭電化(株)製)、スマライザーTNP(住友化学(株)製)、JP-135(城北化学(株)製)、アデカスタブ2112(旭電化(株)製)、JPP-2000(城北化学(株)製)、Weston 618(GE社製)、アデカスタブPEP-24G(旭電化(株)製)、アデカスタブPEP-36(旭

電化（株）製）、アデカスタブHP-10（旭電化（株）製）、Sandstab P-E PQ（サンド（株）製）、フォスファイト168（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、スマライザーBHT（住友化学（株）製）、ヨシノックスBHT（吉富製薬（株）製）、アンテージBHT（川口化学（株）製）、イルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、イルガノックス1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-60（旭電化（株）製）、スマライザーBP-101（住友化学（株）製）、トミノックスTT（吉富製薬（株）製）、TTHP（東レ（株）製）、イルガノックス3114（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-20（旭電化（株）製）、アデカスタブAO-40（旭電化（株）製）、スマライザーBBM-S（住友化学（株）製）、ヨシノックスBB（吉富製薬（株）製）、アンテージW-300（川口化学（株）製）、イルガノックス245（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、アデカスタブAO-70（旭電化（株）製）、トミノックス

917（吉富製薬（株）製）、アデカスタブAO-80（旭電化（株）製）、スミライザーGA-80（住友化学（株）製）等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、スミライザーTPL（住友化学（株）製）、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスL（日本油脂（株）製）、スミライザーティーPM（住友化学（株）製）、ヨシノックスDMTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスM（日本油脂（株）製）、スミライザーティーPS（住友化学（株）製）、ヨシノックスDSTP（吉富製薬（株）製）、アンチオックスS（日本油脂（株）製）、アデカスタブAO-412S（旭電化（株）製）、SEENOX 412S（シプロ化成（株）製）、スミライザーティーTD（住友化学（株）製）等が挙げられる。

本発明の触媒系を用いて得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体をフィルム、シート用途に供する場合の酸化防止剤としては、イルガノックス1010：物質名：ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、イルガフォス168：物質名：トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フオスファイト、イルガノックス1076：物質名：オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イルガノックス1330：物質名：1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、イルガノックス3114：物質名：トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレイト、P-EHQ：物質名：テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジ-

フォスファイト、が特に好ましい。

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、プロピレンーエチレンプロック共重合体 100 質量部に対し酸化防止剤を 0.001 ~ 1 質量部程度添加すればよい。

これにより、黄変等を防ぐことができて好ましい。

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

例 1

イルガノックス 1010	1000 ppm
P E P - Q	1000 ppm

例 2

イルガノックス 1076	1200 ppm
P E P - Q	600 ppm
イルガフォス 168	800 ppm

例 3

イルガノックス 1010	400 ~ 1000 ppm
イルガフォス 168	750 ~ 1500 ppm

等が挙げられる。

フィルム、シート用途の中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト (DHT-4A) : 組成式 : Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃CO₃ · 3.5H₂O 等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のアンチブロッキング剤としては、富士シリシア(株) 製の「サイリシア」 : 合成シリカ系や、水澤化学工業(株) 製の「ミズカシル」 : 合成シリカ系等が特に好ましい。

フィルム、シート用途のスリップ剤としては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステ

アリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

本発明において造核剤を用いる場合、造核剤の添加量は、通常、プロピレンーエチレンブロック共重合体に対して 10 ppm 以上であり、好ましくは 10 ~ 10000 ppm の範囲であり、より好ましくは 10 ~ 5000 ppm の範囲であり、更に好ましくは 10 ~ 2500 ppm である。

10 ppm 以上では、低温ヒートシール性が改善され、一方、10000 ppm を超えるとコストが上昇する。

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

本発明の触媒を用いて得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体のエチレン含量、 f_{EEE} 、 $r_1 \cdot r_2$ 、極限粘度 [η]、キシレン可溶部の極限粘度 [η] 等の樹脂特性は、明細書本文中に記載した方法により測定した。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の引張弾性率は、プロピレンーエチレンブロック共重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K - 7113 に準拠し、測定した。

試験片（2号ダンベル）厚み：1 mm

クロスヘッド速度：50 mm/m in

ロードセル：100 kg

プロピレンーエチレンブロック共重合体の内部ヘイズは、プロピレン系ブロック重合体をプレス成形して厚さ 1 mm の試験片を作製し、表面の散乱を除去するために、試験片表面にシリコーンオイル（信越シリコーン社製、KF 56）を塗布した後、JIS K 7105 に準拠し、測定を行った。

プロピレンーエチレンブロック共重合体の透明性は、上記と同様の試験

片について目視にて測定した。

透明性の評価基準は透明性が良好であるものを○、劣るものを×とした。

プロピレンーエチレンブロック共重合体のモルホロジーは、一边が 5 cm 以上の塊が発生した場合を×、一边が 1 cm 以上 5 cm 未満の塊が発生した場合を○、一边が 1 cm 未満の塊であった場合を◎とした。

実施例 1

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)
-ビス(3-トリメチルシリルメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成

① (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(インデン) の合成

窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに、THF 100 mL と Mg 5.0 g (206 mmol) を加えた。

次に、1, 2-ジプロモエタン 0.1 mL を加え、攪拌し、Mg を活性化した。

30 分間攪拌後、溶媒を抜き出し、新たに THF 100 mL を添加した。

更に、2-プロモインデン 10.0 g (51.3 mmol) の THF 溶液 250 mL を 2 時間かけて滴下した。

滴下終了後、室温で 2 時間攪拌した後、-78°C に冷却し、ジクロロジメチルシラン 6.2 mL (51.3 mmol) の THF 100 mL 溶液を 1 時間で滴下した。

15 時間攪拌後、溶媒を留去し、残渣をヘキサン 300 mL で抽出し、溶媒を留去することにより、2-クロロメチルシリルインデン 9.6 g (46.2 mmol) を得た。(収率 90%)

次に、窒素気流下、1 L 三つ口フラスコに、THF 400 mL と 2-クロロメチルシリルインデン 9.6 g を加え -78°C に冷却し、LiN (ト

リメチルシリル) ₂ の THF 溶液 (1. 0 M) を 46. 2 mL (46. 2 mmol) 滴下した。

室温で 15 時間攪拌後、溶媒を留去し、ヘキサン 300 mL で抽出し、溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデン) 2. 5 g (7. 2 mmol) を得た。(収率 31%)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) の測定値
 δ : -0. 69, 0. 73 (12H, ジメチルシリレン), 3. 66 (4H, -CH₂-), 7. 17 (8H, Ar-H)

② (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に、前記 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデン) 2. 5 g (7. 2 mmol) とエーテル 100 mL を添加した。

-78°C に冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液 1. 6 M) 9. 0 mL (14. 8 mmol) を添加した後、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 20 mL で洗浄することにより、リチウム塩を定量的に得た。

シュレンク瓶に、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデン) のリチウム塩 (6. 97 mmol) を THF 50 mL に溶解し、-78°C に冷却した。

次に、ヨードメチルトリメチルシラン 2. 1 mL (14. 2 mmol) をゆっくりと滴下し、室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去し、エーテル 50 mL を添加して、飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し、溶媒を除去し、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9 mmol)を得た。(収率84%)

窒素気流下において、シュレンク瓶に、前記の(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン)を3.04 g (5.9 mmol)とエーテル50 mLを添加した。

-78°Cに冷却し、n-BuLi (ヘキサン溶液1.54 M) 7.6 mL (11.8 mmol)を添加した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン40 mLで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体3.06 g (5.1 mmol)を得た。(収率86%)

¹H-NMR (90 MHz, THF-d₈) の測定値
 δ : 0.04 (s, 18H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12H, デミチルシリレン), 1.10 (t, 6H, メチル), 2.59 (s, 4H, メチレン), 3.38 (q, 4H, メチレン), 6.2~7.7 (m, 8H, Ar-H)

窒素気流下で、前記のリチウム塩のエーテル付加体をトルエン50 mLに溶解した。

-78°Cに冷却し、予め-78°Cに冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1 mmol)のトルエン懸濁液20 mLを滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌し、反応溶液の溶媒を留去した。

得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化したところ、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド0.9 g (1.33 mmol)を得た。(収率26%)

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) の測定値
 δ : 0.0 (s, 18 H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4 H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8 H, Ar-H)

(2) 共重合

1 L のオートクレーブに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M, 1.0 mmol, 0.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン 5 mLと共に投入した。

一方、50 mL のシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン 5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M, 0.5 mmol, 0.25 mL)、 Witco (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (MAO) のヘプタンスラリー (Al 担持量: 22.8 質量%、0.3 mmol, 0.78 mL, 0.38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.2 μ mol, 0.01 mL) 及び (1,2'-ジメチルシリレン) (2,1'-ジメチルシリレン) - ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (0.4 μ mol, 0.02 mL) を投入し、室温で 3 分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリーを触媒投入管より高压窒素を用いて攪拌下 (400 rpm)、35 °Cで投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン 10 mL を、投入管に仕込み、高压窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5 分間かけて 40 °Cまで昇温し、そのまま 10 分間プロピレンの重合を行った。

次に、エチレン分圧が 0.25 MPa となるようにエチレンを投入した。重合温度が 40 °Cになるように重合温度を維持した。

15分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレンーエチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

実施例2

1Lのオートクレーブに、液体プロピレン500mLを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、1.0mmol、0.5mL)を触媒投入管よりヘプタン5mLと共に投入した。次に、水素を0.01MPa投入した。

一方、50mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、0.5mmol、0.25mL)、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量:22.8質量%、0.5mmol, 1.25mL、0.38mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2μmol、0.01mL)及び(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.8μmol、0.08mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー2.8mLを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下(400rpm)、45℃で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて55℃まで昇温し、そのまま20分間プロピレンの重合を行った。

そして、5分間かけて55℃まで昇温した。

次に、エチレン分圧が 0. 25 MPa となるようにエチレンを投入した。重合温度が 55°C になるように重合温度を維持した。

15 分後、メタノール 3 mL を投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

実施例 3

1 L のオートクレーブに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2M、1. 0 mmol、0. 5 mL) を触媒投入管よりヘプタン 5 mLと共に投入した。次に、水素を 0. 03 MPa 投入した。

一方、50 mL のシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン 5 mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2M、0. 5 mmol、0. 25 mL)、 Witco (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミノキサン (MAO) のヘプタンスラリー (A1 担持量: 22. 8 質量%、0. 9 mmol, 2. 4 mL、0. 38 mmol/mL)、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド (0. 2 μmol、0. 01 mL) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) - ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド (1. 6 μmol、0. 16 mL) を投入し、室温で 3 分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー 2. 5 mL を触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下 (400 rpm)、35°C で投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン 10 mL を、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5 分間かけて 40°C まで昇温し、そのまま 22 分間プロピレン

の重合を行った。

そして、5分間かけて55°Cまで昇温した。

次に、エチレン分圧が0.2 MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が55°Cになるように重合温度を維持した。

10分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレンーエチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

実施例4

(1) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの合成
シュレンク瓶に、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン) 0.83g (2.4mmol) とエーテル50mLを投入した。

-78°Cに冷却し、n-BuLi(ヘキサン溶液1.6M)を3.1mL (5.0mmol)投入した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20mLで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体1.1g (2.3mmol)を得た。

このリチウム塩のエーテル付加体を、THF 50mLに溶解し、-78°Cに冷却した。

臭化n-ブチル0.57mL (5.3mmol)をゆっくりと滴下し、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、ヘキサン50mLで抽出後、溶媒を除去し、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデン) 0.81g (1.77mmol)を得た。(収率74%)

次に、窒素気流下において、シュレンク瓶に前記の（1，2'－ジメチルシリレン）（2，1'－ジメチルシリレン）－ビス（3-n-ブチルインデン）0.81g（1.77mmol）とエーテル100mLを投入した。

－78℃に冷却し、n-BuLi（ヘキサン溶液1.54M）を2.7mL（4.15mmol）投入した後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄することにより、リチウム塩のエーテル付加体0.28g（1.43mmol）を得た。

窒素気流下で前記のリチウム塩のエーテル付加体を、トルエン50mLに溶解した。

－78℃に冷却し、予め、－78℃に冷却した四塩化ジルコニウム0.33g（1.42mmol）のトルエン懸濁液50mLを滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌した。

次に、ろ過後、溶媒を留去し、ジクロロメタンより再結晶することにより、（1，2'－ジメチルシリレン）（2，1'－ジメチルシリレン）－ビス（3-n-ブチルインデニル）ジルコニウムジクロライド0.2g（0.32mmol）を得た。（収率22%）

¹H-NMR (90MHz, CDCl₃) の測定値
 δ : 0.88, 0.99 (12H, ジメチルシリレン), 0.7-1.0, 1.1-1.5 (18H, n-Bu), 7.0-7.6 (8H, ベンゼン環プロトン)

(2) 共重合

1Lのオートクレーブに、液体プロピレン500mLを投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2M、1.0mmol、0.5mL）を触媒投入管よりヘプタン5mLと共に投入した。次に、水素を0.03MPa投入した。

一方、50mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、0.5mmol、0.25mL)、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量:22.8質量%、1.6mmol、4.2mL、0.38mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2μmol、0.01mL)及び(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(3.0μmol、0.30mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー4.9mLを触媒投入管より高圧窒素を用いて攪拌下(400rpm)、35°Cで投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10mLを、投入管に仕込み、高圧窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40°Cまで昇温し、そのまま20分間プロピレンの重合を行った。

そして、5分間かけて55°Cまで昇温した。

次に、エチレン分圧が0.1MPaとなるようにエチレンを投入した。

重合温度が55°Cになるように重合温度を維持した。

40分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

尚、ジメチルシリレンビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドは、特開平6-100579号公報に従って合成した。

実施例5

(予備重合)

攪拌翼付きの 500 mL のシュレンク瓶を 10 °C の水浴に浸し、窒素気流下、ウィトコ (Witco) 社製シリカ担持メチルアルミニノキサン (M A O) 2.0 g (Al 担持量: 22.8 質量%)、脱水トルエン 40 mL を投入し、しばらく攪拌した。

攪拌下、ジメチルシリレンビス (ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライド ($9.0 \mu\text{mol}$) 及び (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド ($13.5 \mu\text{mol}$) を順に投入し、25 分間攪拌した。

そして、プロピレン 0.16 MPa を投入し、2 時間プロピレンの圧力を保持した。

脱圧後、窒素置換を行い、容器全体の質量を測定したところ、質量が 2.5 g 増加していた。

次に、デカンテーションにより上澄みの溶媒を除いた後、脱水ヘプタン 50 mL で 3 回予備重合触媒を洗浄し、最後にもう一度脱水ヘプタンを最初にデカンテーションした際に除いた量投入し、予備重合触媒のヘプタンスラリーを得た。

(共重合)

5 L のオートクレーブに液体プロピレン (2 L) を投入後、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M, 5.0 mmol, 2.5 mL) を触媒投入管よりヘプタン (5 mL) と共に投入し、55 °C に昇温した。

次に、上記触媒スラリー (1.9 mL) を触媒投入管より高圧窒素 (3.0 MPa) を用いて、400 rpm で攪拌しながら投入した。

更に、投入管の洗浄を目的に脱水ヘプタン (5 mL) を触媒投入管に仕

込み、高圧窒素でオートクレーブに投入した。

次に、55°Cで、30分間重合を行った後、エチレン分圧が0.2 MPaとなるようにエチレンを投入した。

60分間、エチレン分圧が0.2 MPaを維持するように投入し続けた。

重合反応終了後、メタノール(5mL)を投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレンーエチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

実施例6

実施例5の共重合において、エチレン分圧を0.1 MPaとした以外は、実施例5と同様に反応及び操作を行なった。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

実施例7

(予備重合)

攪拌翼付きの500mLのシュレンク瓶を10°Cの水浴に浸し、窒素気流下、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)2.4g(A1担持量:22.8質量%)、脱水トルエン(40mL)を投入し、しばらく攪拌した。

攪拌下、ジメチルシリレンビス(ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(14.0μmol)及び(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド(14.0μmol)を順に投入し、25分間攪拌した。

そして、プロピレン0.14 MPaを投入し、1時間プロピレンの圧力を保持した。

脱圧後、窒素置換を行い、容器全体の質量を測定したところ、質量が4.

0 g 増加していた。

次に、デカンテーションにより上澄みの溶媒を除いた後、脱水ヘプタン 50 mL で 3 回予備重合触媒を洗净し、最後にもう一度脱水ヘプタンを最初にデカンテーションした際に除いた量投入し、予備重合触媒のヘプタンスラリーを得た。

(共重合)

5 L のオートクレーブに液体プロピレン (2 L) を投入後、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (2 M, 5. 0 mmol, 2. 5 mL) を触媒投入管よりヘプタン (5 mL) と共に投入し、55 °C に昇温した。

次に、上記触媒スラリー (3. 0 mL) を触媒投入管より高压窒素 (3. 0 MPa) を用いて、400 rpm で攪拌しながら投入した。

更に、投入管の洗净を目的に脱水ヘプタン (5 mL) を触媒投入管に仕込み、高压窒素でオートクレーブに投入した。

次に、55 °C で、30 分間重合を行った後、エチレン分圧が 0. 25 MPa となるようにエチレンを投入した。

60 分間、エチレン分圧が 0. 2 MPa を維持するように投入し続けた。重合反応終了後、メタノール (5 mL) を投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

比較例 1

(予備重合)

攪拌機を備えた内容積 1 L のガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘプタン 400 mL を投入した。

反応器内の温度を 20 °C に保ち、トリエチルアルミニウム 28 mmol、

ジシクロペンチルジメトキシシラン 2. 8 mmol 及び三塩化チタン触媒（丸紅ソルベイ化学社製「XP-40」）5 g を投入した後、プロピレンを触媒 1 g 当たり 3 g となるように、連続的に 1 時間反応器に導入した。

尚、この間、温度は 20 °C に保持した。

プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで十分に置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを精製ヘプタンで 4 回洗浄した。

分析の結果、触媒 1 g 当たり 2. 9 g のプロピレンが重合していた。

(共重合)

攪拌機を備えた内容積 300 L のステンレス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、液体プロピレンを 200 リットル、水素 1 mol %、トリエチルアルミニウムを 120 mmol、ジシクロペンチルジメトキシシラン 29. 5 mmol を加え、反応器内温度を 70 °C に昇温した後、予備重合で得られたチタン含有ポリプロピレンを触媒として 2. 6 g、窒素ガス雰囲気下に加えた。

次に、55 °C で 20 分間プロピレンの重合を行った。

その後、エチレンを供給し、エチレンガス濃度が 13 mol % とした。

エチレンガス濃度を 13 mol % となるように連続的に供給を続け、55 °C で 120 分間プロピレンとエチレンの共重合を行った。

重合体スラリーを液体サイクロンに通し、液体プロピレンを重合槽へ戻し、共重合体粒子をフラッシュタンクへ送り液体プロピレンを蒸発させ、共重合体粒子を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表 1 に示す。

比較例 2

1 L のオートクレーブに、液体プロピレン 500 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液（2 M、1. 0 mmol、0. 5 mL）を触媒投入管よりヘプタン 5 mL と共に投入した。

一方、50mLのシュレンク瓶に窒素気流下、脱気ヘプタン5mL、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液(2M、0.5mmol、0.25mL)、ウィトコ(Witco)社製シリカ担持メチルアルミノキサン(MAO)のヘプタンスラリー(A1担持量:22.8質量%、0.1mmol、0.26mL、0.38mmol/mL)、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド(0.2μmol、0.01mL)を投入し、室温で3分間攪拌した。

攪拌終了後、触媒スラリー5.0mLを触媒投入管より高压窒素を用いて攪拌下(400rpm)、35°Cで投入した。

投入管の洗浄を目的にヘプタン10mLを、投入管に仕込み、高压窒素でプロピレン中に投入した。

その後、5分間かけて40°Cまで昇温し、そのまま10分間プロピレンの重合を行った。

次に、エチレン分压が0.35MPaとなるようにエチレンを投入した。重合温度が40°Cになるように重合温度を維持した。

1.5分後、メタノール3mLを投入管より投入し、ゆっくりと未反応ガスを抜き、得られたパウダーを加熱乾燥することによりプロピレン-エチレンブロック共重合体を得た。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

比較例3

(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた他は、比較例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた重合体の樹脂特性評価結果を表1に示す。

表 1

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
エチレン含量 (モル%)	5.5	4.8	4.1	2.5	5.7	2.8	6.0	20.5	—	—
[η] (dL/g)	1.7	3.4	3.6	3.8	3.8	4.1	3.9	7.2	1.35	4.2
キシレン可溶部 [η] (dL/g)	2.5	3.8	4.2	3.9	3.3	3.8	4.2	6.8	0.9	4.2
モルホロジマー	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	×	×
f_{EEE} (モル%)	0	0	0	0	0	0	0	0.12	0	0
r ₁ + r ₂	1.17	1.37	1.38	1.31	1.21	1.34	1.28	4.01	1.2	1.31
TREFの0°C 溶出部 (質量%)	37	39	41	43	36	33	21	31	32	95
引張弾性率 (MPa)	270	103	71	81	86	107	194	70.5	144	72
内部ヘイズ (%)	32	51	41	35	28	32	25	81	25	10
透明性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

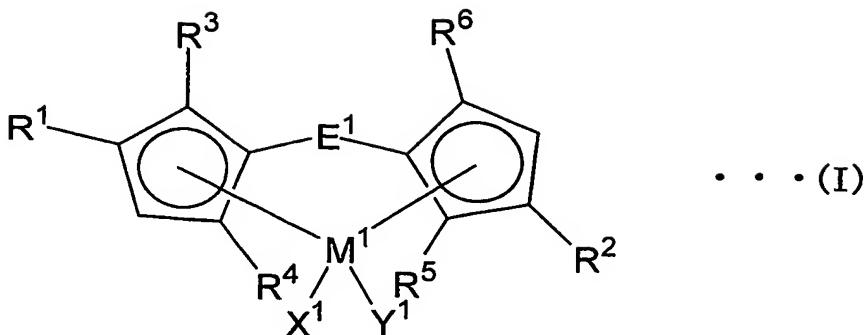
産業上の利用可能性

本発明の低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒と高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒を組み合せた担持触媒により、パウ

ダーパーティーが固着せず、透明性が高いプロピレン-エチレンブロック共重合体が製造できる。

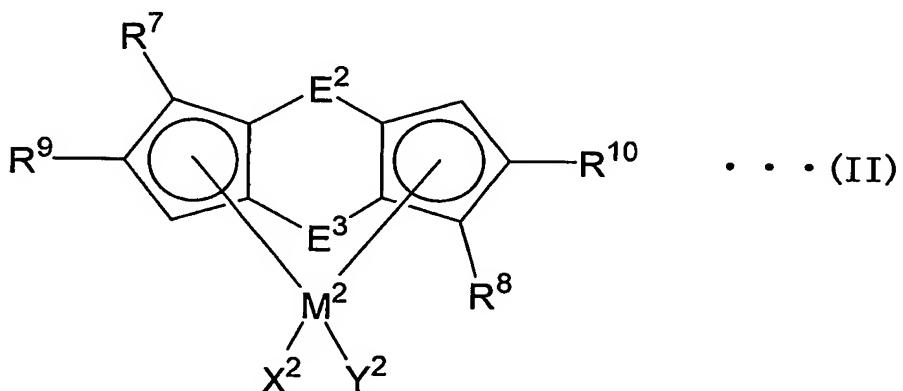
請 求 の 範 囲

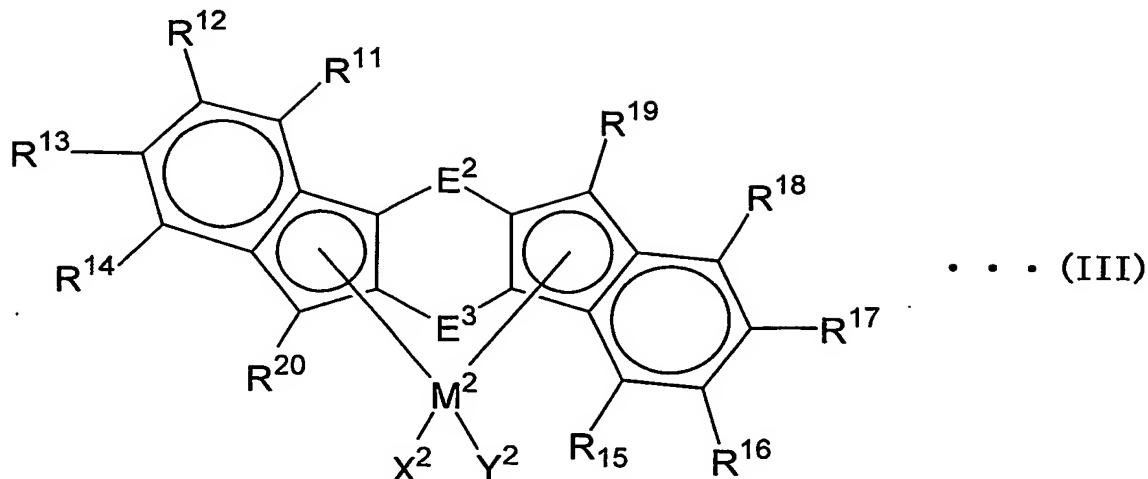
1. (1) 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(2) 低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒、(3) 多孔質担体、(4) アルミノキサン又は前記メタロセン触媒と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び必要に応じて(5) 有機アルミニウム化合物よりなる触媒系を用いてプロピレンとエチレンを共重合させるプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。
2. 第一工程としてプロピレンを重合し、第二工程としてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行なう請求項1に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。
3. プロピレンーエチレンブロック共重合体が、下記要件を満たす請求項2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。
 - (1) [EEE] のトリアド (triad) 連鎖分率 $f_{EEE} \leq 0.1$ (モル%)、(2) $R_1 \cdot R_2 \geq 0.5$ 、(3) 極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$ 、(4) キシレン可溶部の極限粘度 $[\eta] \geq 1.0 \text{ dl/g}$
4. 高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が単架橋メタロセン触媒であり、低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒が二架橋メタロセン触媒である請求項1又は2に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。
5. 単架橋メタロセン触媒が、一般式(I)



(式中、 E^1 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 R^3 ～ R^6 は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^1 は周期律表IV～VII族の遷移金属を示す。また、 X^1 、 Y^1 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。])

で表わされる遷移金属化合物であり、二架橋メタロセン触媒が一般式(II)又は一般式(III)





(式中、 E^2 及び E^3 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を示す。 $R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ水素、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。 M^2 は周期律表 I V～V I 族の遷移金属を示す。また、 X^2 、 Y^2 はそれぞれ共有結合性の配位子を示す。尚、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。)

で表わされる遷移金属化合物である請求項 4 に記載のプロピレンーエチレンブロック共重合体の製造方法。

6. 単架橋メタロセン触媒がジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾイソデニル)ジルコニウムジクロリド又はジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドであり、二架橋メタロセン触媒が(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ービス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド又は(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリ

リレン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリドである請求項 4 に記載のプロピレン - エチレンブロック共重合体の製造方法。

7. 請求項 1 又は 2 に記載の方法で製造されたプロピレン - エチレンブロック共重合体。

8. 弹性率 E が 330 (MPa) 未満で、且つ内部ヘイズ H が 55 (%) 未満である請求項 7 に記載のプロピレン - エチレンブロック共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/656, C08F297/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F4/64-4/658, C08F297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-292912 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. Nos. [0012], [0024], [0028], [0068] (Family: none)	1-8
P,X	JP 2002-348343 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0047], [0052] [0111] (Family: none)	1-8
P,A	JP 2004-0187553 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 04 February, 2004 (04.02.04)	Date of mailing of the international search report 17. February, 2004 (17.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-053509 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claims (Family: none)	1-8
X A	JP 2002-201322 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims (Family: none)	7-8 1-6
X A	JP 07-173233 A (Tokuyama Corp.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims (Family: none)	7-8 1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14317

The terms "a metallocene catalyst giving a highly crystalline polypropylene" and "a metallocene catalyst giving a lowly crystalline polypropylene" in claim 1 are unclear as to what catalyst is specifically implied thereby. The terms "a monocrosslinked metallocene catalyst" and "a dicrosslinked metallocene catalyst" in claim 4 involve an extremely large number of compounds. However, the compounds which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to an extremely small part of the compounds claimed. The compounds claimed are not sufficiently supported in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, no search has been made for any subject matter other than those falling under claim 5.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C08F 4/656, C08F297/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl' C08F 4/64-4/658, C08F297/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-292912 A (出光石油化学株式会社) 1999.10.26 特許請求の範囲、【0012】、【0024】、【0028】、【0068】 (ファミリーなし)	1-8
PX	JP 2002-348343 A (出光石油化学株式会社) 2002.12.04 特許請求の範囲、【0047】、【0052】、【0111】 (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2004-0187553 A (出光石油化学株式会社) 2004.01.22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 08-053509 A (旭化成工業株式会社) 1996. 02. 27 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
X A	JP 2002-201322 A (出光石油化学株式会社) 20 02. 07. 19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-8 1-6
X A	JP 07-173233 A (株式会社トクヤマ) 1995. 0 7. 11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7-8 1-6

クレーム1に規定されている、「高結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒」および「低結晶性ポリプロピレンを与えるメタロセン触媒」は、具体的にどのような触媒であるのか不明である。また、クレーム4に規定されている、「単架橋メタロセン触媒」および「二架橋メタロセン触媒」は、非常に多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、クレーム5の場合に該当するもの以外については行っていない。